

Rheniumchloridoxide

DOI: 10.1002/ange.200504468

Rheniumtrichloriddioxid, $\text{ReO}_2\text{Cl}_3^{}$**

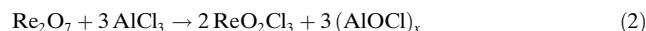
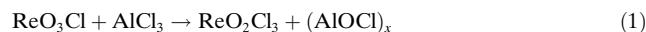
Joanna Supel und Konrad Seppelt*

Rhenium(VII) ist weit verbreitet, z. B. in ReO_4^- und ReF_7 . In binären Verbindungen mit Chlor wird hingegen maximal ReCl_5 gebildet, und ein postulierte ReCl_6 hat sich ebenfalls nur als ReCl_5 herausgestellt.^[1,2] Die Oxidationsstufe 6 tritt allerdings in der ternären Verbindung ReOCl_4 auf.^[3] Die einzige bisher bekannte Rhenium(VII)-Chlor-Verbindung war ReO_3Cl , das sich nach mehreren Methoden auch in größeren Mengen herstellen lässt.^[4,5] Eine chlorreichere Verbindung wäre ReO_2Cl_3 ; interessanterweise waren aber bisher keine Beispiele für die Elementkombination AO_2Cl_3 ($\text{A} = \text{Nichtmetall oder Metall}$) bekannt, im Unterschied zu den entsprechenden Oxidfluoriden der Formel AO_2F_3 ($\text{A} = \text{Cl, I, Re, Os, Tc}$).

Schon in den 1930er Jahren gab es – nach jetzigem Kenntnisstand erfolglose – Versuche zur Synthese von ReO_2Cl_3 ; so wollte man z. B. Rhenium durch O_2/Cl_2 in ReO_2Cl_3 überführen.^[6] Die Eigenschaften des damals erhaltenen Produkts lassen sich allerdings nicht mit denen von ReO_2Cl_3 , das wir hier präsentieren werden, in Einklang bringen. Auch die Ergebnisse einer Arbeit von 1974, in der von der Umsetzung von ReO_3Cl mit ReOCl_4 , WOCl_4 oder MoOCl_4 berichtet wurde und bei der ein ReO_2Cl_3 durch Vakuumsublimation abgetrennt werden sollte,^[7] können von uns nicht bestätigt werden. Wir versuchten, die aussichtsreichste Variante zu reproduzieren, nämlich die Reaktion von ReO_3Cl mit WOCl_4 . Dabei erhielten wir in der Tat ein wie damals beschriebenes rotbraunes Sublimat, das aber kristallographisch eindeutig als $\text{ReO}_3\text{Cl}\cdot\text{ReOCl}_4$ charakterisiert wurde,^[8] siehe auch Lit. [9]. Schon die Reaktionsbedingungen, ein mehrstündiges Erhitzen auf 100 oder 180°C, sind mit den Eigenschaften des von uns hergestellten ReO_2Cl_3 nicht zu vereinbaren, da sich dieses bereits bei tieferen Temperaturen zersetzt.

Im Rahmen von Versuchen, ReO_3Cl durch Chloridabstraktion in ein weitgehend unkoordiniertes ReO_3^+ -Ion zu überführen, setzten wir ReO_3Cl mit AlCl_3 um [Gl. (1)]. Bereits 1979 war diese Umsetzung von ReO_3Cl mit AlCl_3 durchgeführt worden, damals hatte man aber nur ein Addukt $\text{ReO}_3\text{Cl}\cdot\text{AlCl}_3$ elementaranalytisch nachweisen können.^[10] Wir stellten nun eine langsame Umsetzung in CFCl_3 -Lösung

bei Raumtemperatur unter Bildung einer orangefarbenen Lösung (ReO_3Cl ist farblos, AlCl_3 nahezu unlöslich) fest. Bei erhöhter Temperatur wurde ReOCl_4 gebildet, erkennbar an der intensiv dunkelroten Farbe. Alternativ wurde auch Re_2O_7 mit AlCl_3 umgesetzt [Gl. (2)]. Der Einsatz von BCl_3 anstelle von AlCl_3 erwies sich als vorteilhaft, da die Reaktion dann homogen und lösungsmittelfrei verlief und das ReO_2Cl_3 direkt aus überschüssigem BCl_3 auskristallisierte [Gl. (3)]. Die orangefarbenen Lösungen enthielten ReO_2Cl_3 sowie kleine Mengen an ReOCl_4 . Die Reinigung erfolgte durch fraktionierende Kristallisation.



Die groben Kristalle des orangefarbenen ReO_2Cl_3 lassen sich leicht von den dunkelroten Nadeln des ReOCl_4 und seiner Addukte sowie den farblosen Plättchen des ReO_3Cl unterscheiden. Der Kristallstrukturanalyse zufolge ist ReO_2Cl_3 ein chlorverbrücktes, cyclisches Dimer (Abbildung 1). Das Molekül ist fast perfekt D_{2h} -symmetrisch. Die

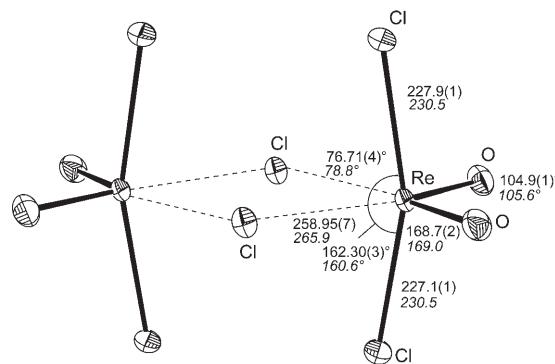


Abbildung 1. Molekülstruktur des ReO_2Cl_3 -Dimers, ORTEP-Darstellung (Schwingungsellipsoide bei 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Abstände in pm, berechnete Werte kursiv.

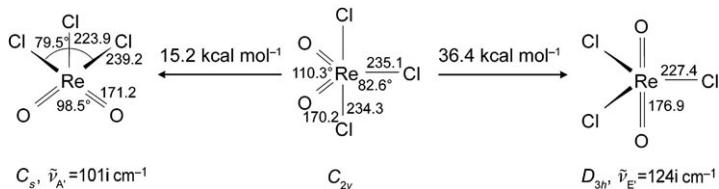
cis-Anordnung der beiden doppelt an ein Rheniumatom gebundenen Sauerstoffatome ist typisch für Dioxoverbindungen von Übergangsmetallen. Terminale Chloratome vervollständigen die (verzerrt) oktaedrische Umgebung der Rheniumatome. Der Schmelzpunkt von 35–38°C wird ohne Zersetzung erreicht, erst bei weiterem Erwärmen zersetzt sich die Verbindung unter Dunkelfärbung. Ein einheitlicher Siedepunkt wird nicht beobachtet. Auch bei längerer Aufbewahrung bei Raumtemperatur wird die zunehmende Bildung von ReOCl_4 beobachtet.

Die Schwingungsspektren der Verbindung sind im Einklang mit der D_{2h} -Molekülstruktur und damit dem Alternativverbot. Struktur und Schwingungsspektren können mit Hilfe von Dichtefunktionalrechnungen gut reproduziert werden.^[11] Wenn man annimmt, dass auch die berechneten Energiewerte verlässlich sind, ergibt sich für die Energie der Dimerisierung, $2\text{ReO}_2\text{Cl}_3 (C_s) \rightleftharpoons \text{Re}_2\text{O}_4\text{Cl}_6 (D_{2h})$, ein Wert von $\Delta H = -0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Dieser Wert lässt vermuten, dass

[*] Dipl.-Chem. J. Supel, Prof. Dr. K. Seppelt
FB Bio/Chem/Pharm, Institut für Chemie
Anorganische und Analytische Chemie
Freie Universität Berlin
Fabeckstraße 34–36, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8385-3310
E-mail: seppelt@chemie.fu-berlin.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

das Monomer ebenfalls zu beobachten ist. In der Tat scheint die Verbindung in CCl_4 - und Cl_2 -Lösung bei Raumtemperatur monomer vorzuliegen, da sich das Raman-Spektrum erheblich ändert. Die berechnete Struktur von monomerem ReO_2Cl_3 ist trigonal-bipyramidal, wobei sich die beiden doppelt gebundenen Sauerstoffatome in äquatorialer Position befinden (Schema 1). Eine quadratisch-pyramidale Struktur sowie eine trigonal-bipyramidal Struktur mit den doppelt gebundenen Sauerstoffatomen in axialer Position entsprechen Übergangszuständen bei deutlich höherer Energie.



Schema 1. Berechnete Strukturen von monomerem ReO_2Cl_3 . Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] sind angegeben.

In Gegenwart kleiner Mengen Wasser bildet sich ein Monohydrat (Abbildung 2). Die Eigenheit, trotz der Hydro-

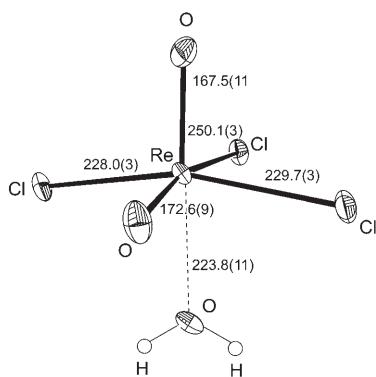


Abbildung 2. Das Hydrat $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ORTEP-Darstellung (Schwingsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatompositionen sind angenommen, Abstände in pm.

lyseempfindlichkeit ein fassbares Hydrat zu bilden, hat ReO_2Cl_3 mit ReOCl_4 gemein.^[12] Immer dann, wenn bei hoher Reaktionstemperatur größere Mengen ReOCl_4 als Nebenprodukt auftreten, kristallisiert ein $(\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{ReOCl}_4)_2$ -Addukt. Auch dieses enthält ein ReO_2Cl_3 -Dimer, nun jedoch mit leicht asymmetrischen Chlorbrücken, sowie zwei über Sauerstoffatome koordinierte ReOCl_4 -Moleküle (Abbildung 3).

Die Präferenz für die Koordinationzahl 6 wird bei Oxidhalogeniden der Nebengruppenelemente oft beobachtet, stärker noch bei den Oxidfluoriden: ReO_2F_3 existiert als fluorverbrücktes Polymer wie auch als fluorverbrücktes cyclisches Tri- und Tetramer,^[13,14] und die Rheniumatome in ReO_3F erreichen durch Sauerstoff- und Fluorbrücken die Koordinationszahl 6.^[14] Für ReO_2Cl_3 ist zu erwarten, dass es sich sowohl in das Kation $\text{ReO}_2\text{Cl}_2^+$ als auch in das Anion $cis\text{-ReO}_2\text{Cl}_4^-$ umwandeln lässt.

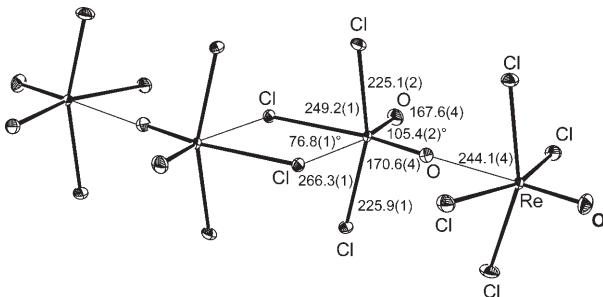


Abbildung 3. Das Addukt $(\text{ReO}_2\text{Cl}_3)_2 \cdot 2 \text{ReOCl}_4$, ORTEP-Darstellung (Schwingsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Abstände in pm.

Experimentelles

Synthese:

a) 1 mmol (270 mg) ReO_3Cl , hergestellt nach Lit. [4], wird mit einem 10- bis 15fachen Überschuss (1.3–2 g) an AlCl_3 versetzt. Beim Mischen ändert sich die Farbe nach Orange. Nach ca. 30 min werden im dynamischen Vakuum alle bei Raumtemperatur flüchtigen Verbindungen in eine auf -196°C gekühlte Falle überführt. Darauf werden anschließend etwa 3 mL CFCl_3 kondensiert. Durch langsames Abkühlen der Lösung auf -78°C erhält man ca. 100 mg (31%) ReO_2Cl_3 in Form von großen, orangefarbenen Kristallen, die leicht durch Auslesen von nicht umgesetztem ReO_3Cl (farblose Plättchen) und ReOCl_4 (rote Nadeln) getrennt werden können. Schmp. 35–38°C unter Rotfärbung, Cl-Analyse [%] ber. für ReO_2Cl_3 : Cl 32.74%; gef.: Cl 32.95.

b) Re_2O_7 und AlCl_3 werden im Molverhältnis 1:15 gemischt und bei Raumtemperatur geschüttelt. Aufarbeitung wie oben, Ausbeute und Reinheitsgrad fallen jedoch schlechter aus.

c) Auf 0.55 mmol (150 mg) ReO_3Cl werden in einer Glasampulle 3 g (256 mmol) HCl-freies (!) BCl_3 kondensiert. Kurzes Erwärmen und Mischen bei Raumtemperatur und langsames Abkühlen auf -60°C ergibt orangefarbene Kristalle aus einer rotgrünen Lösung von BCl_3 , Ausb. 175 mg, 97%. Längere Reaktionszeit und Gegenwart von HCl führen zur Bildung von ReOCl_4 , nach Kristallisation in Form dunkelroter Stäbchen gut von ReO_2Cl_3 zu unterscheiden.

IR-Spektrum (fest, NaCl, Polyethylen): $\tilde{\nu} = 964.1$ (m), 934.9 (s), 371 cm⁻¹ (s, br). Berechnete Werte:^[11] 1013.6 (228), 993.3 (206), 371.5 (125), 365.1 (9.6), 348.7 (1.6) sowie acht weitere Absorptionen im Bereich 278–76 cm⁻¹. Raman-Spektrum (cm⁻¹, im Festkörper): 979 (100), 948 (40), 385 (95), 357 (30), 283 (45), 261 (90), 255 (sh), 180 (sh), 164 (25), 123 (45), 105 (10), 82 (14). Berechnete Werte: 1016.5 (136), 981.9 (76), 366.3 (24.4), 356.1 (0.7), 348.7 (27.2), 266 (24.5), 246.6 (5.4), 245.6 (0.1), 175.1 (0.14), 149.4 (9.7), 122.7 (4.5), 107.2 (2.1), 90.5 (1.1), 46.9 (0.26). Raman-Spektrum (cm⁻¹, in Cl_2 -Lösung): 1000 (40, p), 950 (5, dp), 539, 546 (Cl_2), 400 (100, p), 338 (20, p), 309 (10, dp), 264 (30, dp), 215 (2, dp), 195 (15, dp), 158 (30, p). Berechnete Werte: 1016.7 (48.3, p), 982.2 (14.3, dp), 381.8 (20.8, p), 354.4 (0.0, dp), 321.1 (9.3, p), 292.5 (8.1, p), 272.7 (7.5, dp), 263.9 (9.1, dp), 213.2 (0.2, dp), 191 (1.7, dp), 145.7 (4.0, p), 36.5 (1.3, dp).

Massenspektrum: massenstärkstes Fragment bei m/z 308, $[\text{^{187}\text{Re}^{35}\text{Cl}_3\text{O}]^+$, nebst Isotopenmeren von $^{185/187}\text{Re}$ und $^{35/37}\text{Cl}$.

Kristallstruktur von ReO_2Cl_3 : Ein Kristall wurde bei -100°C auf einem Smart-CCD-Diffraktometer vermessen. Volle Kugel, $2\theta_{\max} = 61^\circ$, 1800 Schichten im Abstand von $\omega = 0.3^\circ$, 8385 gemessene, 822 unabhängige Reflexe. Lösung und Verfeinerung der Struktur mit den SHELLX-Programmen:^[15] $a = 797.3(1)$, $b = 813.2(1)$, $c = 774.1(1)$ pm, $Pn\bar{m}$, $Z = 4$, $R = 0.014$, $wR_2 = 0.039$.

Kristallstruktur von $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Ein bräunlicher, nadelförmiger Kristall wurde wie oben beschrieben vermessen. 3459 gemessene Reflexe bis $2\theta_{\max} = 61.0^\circ$, 1657 unabhängige Reflexe, $a = 543.4(2)$, $b = 616.9(2)$, $c = 944.5$ pm, $\alpha = 93.42(1)$, $\beta = 104.39(1)$, $\gamma = 98.0(1)^\circ$, $P\bar{1}$, $Z = 2$, $R = 0.067$, $wR_2 = 0.166$.

Kristallstruktur von $\text{ReO}_2\text{Cl}_3\cdot\text{ReOCl}_4$: Ein schwarzer, nadelförmiger Kristall wurde wie oben beschrieben vermessen. 29579 gemessene Reflexe bis $2\theta_{\max} = 83.6^\circ$, 7210 unabhängige Reflexe, $a = 615.7(1)$, $b = 1087.7(1)$, $c = 1617.0(2)$ pm, $\beta = 94.939(4)^\circ$, $P2_1/n$, $Z = 4$, $R = 0.048$, $wR_2 = 0.097$.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-416056 (ReO_2Cl_3), -416057 ($\text{ReO}_2\text{Cl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$), -416053 ($\text{ReO}_2\text{Cl}_3\cdot\text{ReOCl}_4$) und -416429 ($\text{ReO}_3\text{Cl}\cdot\text{ReOCl}_4$, $P\bar{1}$) angefordert werden.

Eingegangen am 16. Dezember 2005,
veränderte Fassung am 16. März 2006
Online veröffentlicht am 21. Juni 2006

Stichwörter: Rhenium · Rheniumoxidhalogenide · Strukturaufklärung · Synthesemethoden

- [1] J. H. Canterford, A. B. Wangh, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1971**, *7*, 395–399; R. Colton, *Nature* **1962**, *194*, 374–375; D. Brown, R. Colton, *J. Chem. Soc.* **1964**, 714–717.
- [2] J. Burgess, C. J. Fraser, I. Haigh, R. D. Peacock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 501–504; C. J. L. Lock, A. Guest, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 603–610.
- [3] A. Brukl, K. Ziegler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1932**, *65*, 916–918.
- [4] K. Dehnicke, W. Liese, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3959–3960.
- [5] W. A. Herrmann, R. M. Kratzer, R. W. Fischer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2767–2768; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2652–2654; W. A. Herrmann, F. E. Kühn, C. C. Romão, M. Kleine, J. Mink, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 47–54.
- [6] H. V. A. Briscoe, P. L. Robinson, A. J. Rudge, *J. Chem. Soc.* **1932**, 1104–1107.
- [7] I. A. Glukhov, N. A. El'manova, S. S. Eliseev, M. T. Temurova, *Zh. Neorg. Khim.* **1974**, *19*, 314–318; M. T. Temurova, N. A. El'manova, R. A. Bukharizoda, *Dokl. Akad. Nauk Tadzh. SSR* **1990**, *33*, 176–179; A. M. Makhmadmurodov, M. T. Temurova, N. A. El'manova, I. A. Glukhov, *Dokl. Akad. Nauk Tadzh.* **1982**, *25*, 225–227.
- [8] $a = 576.7(1)$, $b = 593.4(1)$, $c = 773.9(1)$ pm, $\alpha = 70.159(3)$, $\beta = 79.918(3)$, $\gamma = 85.225(3)^\circ$, $P1$, $Z = 1$, -100°C , $R = 0.049$, $wR_2 = 0.11$, Flack-Parameter 0.047(23). Diese Struktur ist identisch mit der in Lit. [9] publizierten Struktur von $\text{ReO}_3\text{Cl}\cdot\text{ReOCl}_4$ ($a = 578$, $b = 602$, $c = 779.2$ pm, $\alpha = 70.268$, $\beta = 79.669$, $\gamma = 84.99$) nach Transformation der in Lit. [9a] angegebenen Zelle mit (100 0-10 0-1-1). Die Verbindung kommt auch in einer zentrosymmetrischen Kristallform vor: $a = 521.2(1)$, $b = 876.9(1)$, $c = 1100.2(1)$ pm, $\alpha = 67.774(4)$, $\beta = 81.311(4)$, $\gamma = 79.973(5)^\circ$, $V = 482.65 \times 10^6$ pm 3 , $P\bar{1}$, $Z = 2$, -100°C , $R = 0.023$, $wR_2 = 0.054$.
- [9] a) A. J. Edwards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2419–2421; b) K. I. Petrov, V. V. Kravchenko, D. V. Drobot, V. A. Aleksandrova, *Zh. Neorg. Khim.* **1971**, *16*, 1749–1750; c) D. V. Drobot, B. G. Korshunov, V. A. Aleksandrova, *Zh. Neorg. Khim.* **1971**, *16*, 2295–2298.
- [10] R. Lössberg, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 1040–1041.
- [11] Verwendete Rechenmethode: B3LYP. ECP- und 6s5p3d-Basisatz für Re vom Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart. Cl, O: Basissatz 6-31+G(d,p), wie im Programm Gaussian implementiert: Gaussian03, Revision B.04, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M.
- [12] P. W. Frais, C. J. L. Lock, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 1811–1818.
- [13] N. Le Blond, G. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1245–1249.
- [14] J. Supel, R. Marx, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2979–2986.
- [15] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1986**; G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**.